

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-206596

(43)Date of publication of application : 12.08.1997

(51)Int.Cl.

B01J 23/889

B01D 53/86

B01D 53/94

(21)Application number : 08-046578

(71)Applicant : TOKYO GAS CO LTD

(22)Date of filing : 07.02.1996

(72)Inventor : UCHIDA HIROSHI
SATOKAWA SHIGEO
YAMAMOTO HIROMICHI

(54) OXIDATION CATALYST FOR MINUTE AMOUNT OF ALDEHYDE IN COMBUSTION EXHAUST GAS AND DEODORIZING METHOD THEREFOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain such an oxidation catalyst for a minute amt. of aldehyde in a combustion gas that shows excellent oxidation performance even when the amt. of aldehyde in various kinds of combustion exhaust gas is small, and that can effectively oxidize and remove the small amt. of aldehyde in the gas and deodorize the gas, by incorporating manganese dioxide and copper (II) oxide as the main component.

SOLUTION: This oxidation catalyst is used to oxidize a small amt. of aldehyde in combustion exhaust gas containing a small amt. of aldehyde which is discharged at about $\leq 240^{\circ}$ C from a GHP system, cogeneration system or gas fan heater system which uses fuels such as city gas. This catalyst contains manganese dioxide and copper (II) oxide as the main component. This method is effective when the catalyst contains manganese and copper by about 83:17 to about 60:40 weight ratio, and preferably about 75:25 to about 65:35, and more preferably about 73:27 to about 68:32.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-206596

(43)公開日 平成9年(1997)8月12日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 J 23/889			B 0 1 J 23/84	3 1 1 A
B 0 1 D 53/86	Z A B		B 0 1 D 53/36	Z A B H
53/94				1 0 4 Z

審査請求 未請求 請求項の数12 F D (全 8 頁)

(21)出願番号 特願平8-46578

(22)出願日 平成8年(1996)2月7日

(71)出願人 000220262

東京瓦斯株式会社

東京都港区海岸1丁目5番20号

(72)発明者 内田 洋

神奈川県横浜市青葉区あざみ野3-2-15
-106

(72)発明者 里川 重夫

東京都大田区東雪谷2-17-10-103

(72)発明者 山本 博道

東京都港区南青山2-14-14

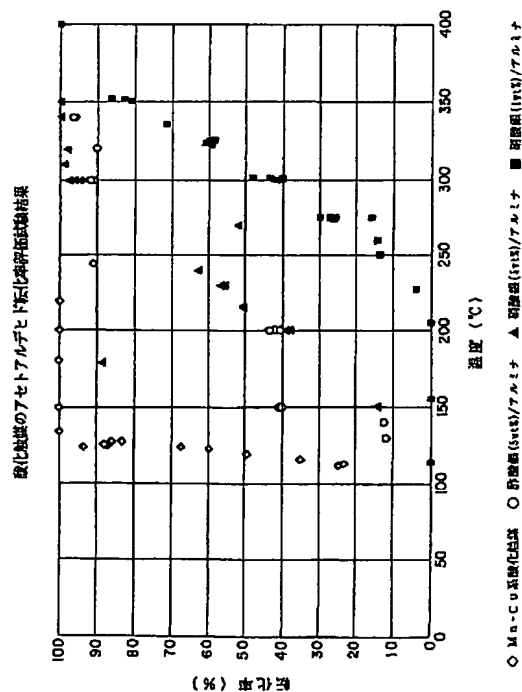
(74)代理人 弁理士 加茂 裕邦

(54)【発明の名称】 燃焼排ガス中の微量アルデヒドの酸化触媒及びその脱臭方法

(57)【要約】

【課題】燃焼排ガス中のアルデヒドが微量であっても優れたアルデヒド酸化性能を示し、その作用温度が約110～240℃程度の範囲で有効な酸化触媒を得るとともに、これを用いて燃焼排ガス中の微量アルデヒドを酸化し脱臭する。

【解決手段】(1)燃焼排ガス中の微量アルデヒドの酸化触媒であって、二酸化マンガン及び酸化第二銅を主成分として含有してなることを特徴とする燃焼排ガス中の微量アルデヒドの酸化触媒、(2)微量のアルデヒドを含有する燃焼排ガスを二酸化マンガン及び酸化第二銅を主成分とするアルデヒド酸化触媒の層に通すことを特徴とする燃焼排ガスの脱臭方法及び(3)その酸化脱臭用の触媒層ユニット。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 燃焼排ガス中の微量アルデヒドの酸化触媒であって、二酸化マンガ及び酸化第二銅を主成分として含有してなることを特徴とする燃焼排ガス中の微量アルデヒドの酸化触媒。

【請求項2】 上記アルデヒドがホルムアルデヒド又はアセトアルデヒドである請求項1記載の燃焼排ガス中の微量アルデヒドの酸化触媒。

【請求項3】 上記酸化触媒が粒状、球状、ペレット状、タブレット状又はハニカム状である請求項1又は2記載の燃焼排ガス中の微量アルデヒドの酸化触媒。

【請求項4】 微量のアルデヒドを含有する燃焼排ガスを二酸化マンガ及び酸化第二銅を主成分とするアルデヒド酸化触媒の層に通すことを特徴とする燃焼排ガスの脱臭方法。

【請求項5】 上記アルデヒドがホルムアルデヒド又はアセトアルデヒドである請求項4記載の燃焼排ガスの脱臭方法。

【請求項6】 上記酸化触媒が粒状、球状、ペレット状、タブレット状又はハニカム状である請求項4又は5記載の燃焼排ガスの脱臭方法。

【請求項7】 上記アルデヒドを含有する燃焼排ガスがガスエンジンからの燃焼排ガスを熱交換器へ通した後、温度240℃程度以下で排出される排ガスである請求項4、5又は6記載の燃焼排ガスの脱臭方法。

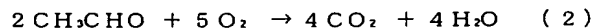
【請求項8】 上記ガスエンジンからの燃焼排ガスがGHPシステムにおけるガスエンジンからの燃焼排ガスである請求項7記載の燃焼排ガスの脱臭方法。

【請求項9】 筒状容器内に二酸化マンガ及び酸化第二銅を主成分とするアルデヒド酸化触媒を層状に充填してなることを特徴とする燃焼排ガスの脱臭用触媒ユニット。

【請求項10】 上記酸化触媒が粒状、球状、ペレット状、タブレット状又はハニカム状である請求項9記載の



【化 2】



【0004】例えば特開平7-171341号には、空気中の微量のアセトアルデヒドを除去する方法が紹介されている。この方法によればアセトアルデヒドを含有する空気をまず吸着剤に接触させることによりその中のアセトアルデヒドを吸着させ、次いでその吸着剤を加熱して吸着アセトアルデヒドを脱着させ、さらにここで脱着されたアセトアルデヒドを加熱された二酸化マンガにより接触酸化させることにより除去するというものである。しかしこのような方法では、吸着剤へのアセトアルデヒドの吸着、その脱着、さらには加熱下の接触酸化という数段の工程が必要であり、しかもここでは各種アルデヒド類のうちでもアセトアルデヒドだけがその対象とされている。

燃焼排ガスの脱臭用触媒ユニット。

【請求項11】 上記触媒ユニットが、GHPシステムにおけるガスエンジンからの燃焼排ガスを熱交換器へ通した後、温度240℃程度以下で排出される排ガス処理用のものである請求項9又は10記載の燃焼排ガスの脱臭用触媒ユニット。

【請求項12】 上記筒状容器が温度保持用のヒーターを備えてなる筒状容器である請求項9、10又は11記載の燃焼排ガスの脱臭用触媒ユニット。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明が属する技術分野】 本発明は、(1)二酸化マンガ及び酸化第二銅を主成分とする燃焼排ガス中の微量アルデヒドの酸化触媒、(2)この酸化触媒を使用して燃焼排ガス中に含まれる微量アルデヒドを酸化し、燃焼排ガスを脱臭する方法及び(3)その酸化触媒を充填配置してなる燃焼排ガスの脱臭用触媒ユニットに関する。

【0002】

【従来の技術】 都市ガス等を燃料とするガスファンヒーター、或いはコージェネレーションシステムやGHP (Gas Heat Pump) システムなどから排出される燃焼排ガスには燃料ガス中の一部の炭化水素が完全酸化されずにホルムアルデヒドやアセトアルデヒドなどとして微量含まれている。これらのアルデヒドは生活空間における悪臭の原因となり、環境汚染の原因となるため、それら排ガス中に含まれるアルデヒドは無害にして除去する必要がある。

【0003】 空気や排ガス(燃焼排ガス等)などの気体中に含まれるアルデヒドを除去し、脱臭する法としては、これまで吸着法や酸化法など幾つかの提案がなされているが、このうち特に酸化法はアルデヒド類を下記式(1)～(2)のように炭酸ガスと水とに変え、無臭且つ無害とするため特に注目される。

【化 1】

【0005】 また、特開平7-155611号においては、アセトアルデヒド等の悪臭物質を、オゾンを用いることなく、空気中の酸素により酸化分解できる触媒が提案されている。この酸化触媒は吸着性多孔質担体に銀及び/又は銀化合物を担持したもので、この担体としては具体的にはゼオライト及び/又はアルミナが使用されている。しかしこの触媒は、低温活性の脱臭触媒に関するもので、タバコの煙りや油脂類の分解ガスに含まれるアルデヒドを対象としており、その実施例をみても温度20℃での効果如何が紹介されているだけである。

【0006】 これらの技術は、何れも空気中のアルデヒドを酸化し除去するためのものであり、しかも主として常温域での除去処理を念頭にしたものであるが、前述都

市ガス等を燃料とするガスファンヒーター、或いはGHPシステムやコージェネレーションシステムにおけるガスエンジンなどからの燃焼排ガスは、そこでの希薄燃焼ガスエンジンなどの作動条件等如何にもよるが、通常、温度300～500℃程度で排出される。

【0007】図2～図3は、アルデヒド類を含む燃焼排ガス発生源の一例としてGHPのシステムフローの概略を示す図である。このGHPシステムにおいては、通常、都市ガス等の燃料を使用し、希薄燃焼ガスエンジンなどのガスエンジンの駆動力を利用して圧縮式冷凍機（ヒートポンプ）を駆動させ、またガスエンジンから出る燃焼排ガスやエンジン冷却水から回収した熱も利用して冷暖房が行われる。図2はそのGHPシステムうち暖房を行う場合の概略を示すもので、図2中、室外機は室内機に対して相対的に拡大して示している。

【0008】図2中、1は希薄燃焼ガスエンジン等のガスエンジンであり、ここで生成した燃焼排ガスは導管2から熱交換器3へ導入された後、導管4を経て排出される。この熱交換器3では排出ガスからの熱回収が行われ、導管5、ラジエーター6、排熱回収器7、ガスエンジン用冷却器8及び熱媒体循環用のポンプPからなる閉回路が形成されている。一方、図2中太い線はヒートポンプの回路を示し、矢印（→）は熱媒体の流れを示しており、熱媒体を介して家屋等の室内に設置された室内機へ温風を送り出すようになっている。図2中、9及び10はコンプレッサー、11は四方弁、12は膨張弁、13は電磁弁、14は室外熱交換器であり、コンプレッサー9及び／又は10の駆動は、通常ガスエンジン1の駆動力が利用されるが、必要に応じこれとは別にモーターその他の駆動源を利用しても行われる。なお図2中、符号Fは図示の各箇所に配置されたファンを示している。

【0009】図3は、図2中に示すような室外機中におけるガスエンジンを中心としたサイクル部分を示し、図2と共通する部分は同一の符号を使用している。図3において、例えば都市ガスを燃料としてガスエンジン1を作動させると、ここで生成した燃焼排ガスは導管2から（燃焼条件等の如何にもよるが）温度300～500℃程度で排出され、導管2を経て熱交換器3へ導入される。この熱交換器3では熱回収が行われ、導管4からの排出ガス自体は熱が奪われて温度が低下し、温度240℃程度以下で排出導管17を経て排出される。なお図3中、15はドレン管、16はマフラーであり、このマフラー16は必要に応じて設けられる。

【0010】このようにGHPシステムにおいては、そのガスエンジンでの燃焼時以降、燃焼排ガスの温度は漸次低下して行き、排出導管17を経て排出される排ガスの温度は240℃程度以下には下がっているが、なお高温であり、このためその中に含まれる微量のアルデヒドを触媒を使用して酸化し脱臭する場合、ただ常温域や低温域だけで有効な触媒は使用できないし、逆に例えば

300～500℃というような高温域で有効な触媒ではガスエンジンの排気口に直結して配置、使用する必要があるなど著しく不都合である。

【0011】そこで本発明者は、GHPシステム等からそのように可成りの高温で排出される燃焼排ガス中のアルデヒドを有効に酸化する触媒、就中、でき得れば上記のように温度240℃程度以下の領域で有効な触媒及びこれを使用したアルデヒドの酸化、脱臭法に関し各種多方面から実験、検討を進めているうち、この触媒として二酸化マンガンを酸化第二銅という特定の組合せからなる触媒がその温度領域でのアルデヒドの酸化用触媒としてきわめて有効に作用し、優れた酸化性能を示すことを見出し、本発明に到達するに至ったものである。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】すなわち本発明は、以上のような諸事実ないし問題点に鑑みてなされたものであり、（1）都市ガス等の燃料を使用するGHPシステムやコージェネレーションシステム、或いはガスファンヒーターシステムなどから240℃程度以下の温度で排出される、アルデヒド類を微量に含有する燃焼排ガス中のアルデヒドの酸化用触媒、（2）この酸化触媒を使用することにより燃焼排ガス中の微量アルデヒドを酸化し脱臭する方法及び（3）その触媒を充填配置してなる燃焼排ガス中の微量アルデヒドの酸化脱臭用触媒ユニットを提供することを目的とする。

【0013】

【課題を解決するための手段】まず、本発明は、燃焼排ガス中の微量アルデヒドの酸化触媒であって、二酸化マンガ及び酸化第二銅を主成分として含有してなることを特徴とする燃焼排ガス中の微量アルデヒドの酸化触媒を提供するものである。

【0014】また本発明は、微量のアルデヒドを含有する燃焼排ガスを二酸化マンガ及び酸化第二銅を主成分とするアルデヒド酸化触媒の層に通すことを特徴とする燃焼排ガスの脱臭方法を提供し、さらに本発明は筒状容器内に二酸化マンガ及び酸化第二銅を主成分とするアルデヒド酸化触媒を層状に充填してなることを特徴とする燃焼排ガスの脱臭用触媒ユニットを提供する。

【0015】

【発明の実施の形態】本発明によれば、微量のアルデヒドを含み、約110℃から240℃程度以下の範囲の温度で排出される燃焼排ガスであれば、GHPシステムやコージェネレーションシステム、或いはガスファンヒーターシステムなどの何れからの燃焼排ガスに対しても有効に適用することができる。またこれら燃焼排ガスには水ないし水蒸気が含まれているが、本発明によれば、水蒸気（水）の有無に拘わらず、またそれが多量に含まれていても、優れた効果が得られる。

【0016】本発明の酸化触媒は、二酸化マンガ（ MnO_2 ）及び酸化第二銅（ CuO ）を主成分とするが、

マンガンと銅とが83:17~60:40(重量比)程度の割合で含む場合に有効であり、この割合はより好ましくは75:25~65:35、さらに好ましくは73:27~68:32の範囲である。またこの触媒の形状としては粉状、粒状、球状、ペレット状、タブレット状、或いはハニカム状等適宜の形状として使用することができる。

【0017】次に、上記アルデヒド酸化触媒の製造法としては、最終的に二酸化マンガンを酸化第二銅とを含有させ得る手法であれば特に限定はなく、混練法や沈澱法等により製造することができる。このうち二酸化マンガ自体は①過マンガン酸カリウムを硝酸で分解する、②硫酸マンガンを硝酸や硫酸等の酸性水溶液中で過マンガン酸カリウムで酸化する、③過マンガン酸カリウムと過酸化水素水とを水溶液中で反応させる、④沈澱水酸化マンガンを $Mn(OH)_2$ を酸化する、⑤硫酸マンガンを硫酸浴中($MnSO_4 + H_2SO_4$)で電解する等、従来の各種手法により得られるものが使用される。

【0018】混練法による場合、これら各種方法により得られた二酸化マンガンを例えば酸化第二銅や水酸化第二銅を混練した後、粒状その他の形状に成形し、必要に応じて加熱することにより得ることができる。また沈澱法による場合には、例えば酸化第二銅の製造過程中的適宜の箇所で二酸化マンガンを加えて製造することができる。この沈澱法の一例を述べると、沈澱法により得た二酸化マンガンの沈澱を酸素中で温度150℃程度に加熱した後、これを所定量の硝酸銅水溶液に混合して懸濁液とする。次いでこの懸濁液に例えば炭酸ナトリウムを加えて炭酸塩として沈澱させ、この沈澱物を温度150℃程度の空気中で加熱乾燥させる。必要に応じてさらに乾燥物を純水中に懸濁させた後、同様な条件で加熱乾燥させ、得られた二酸化マンガ及び酸化第二銅からなる粉末を造粒し、或いは押出成形し、押出成形の場合には所定長さに切断してペレット化する。なお本触媒は、その造粒或いは成形等に際してバインダーは特に必要としないが、有機系又は無機系の少量のバインダーを添加しても差し支えない。

【0019】本発明の酸化触媒は、排ガス温度が110℃程度を下回ると所期のアルデヒド酸化効果は得られず、また250℃程度を上回ると酸化作用は急速に低下し、触媒としての機能自体がなくなってしまう、冷却後再び使用しても所期の触媒効果は奏しない。このため本発明の触媒は排ガス温度が110~250℃の範囲、好ましくは110~240℃の範囲の燃焼排ガスに対して特に有効に適用される。例えばGHPシステムにおいては、排出導管(図3~4中、符号17参照)中又はこの導管を経た燃焼排ガスは温度240℃以下程度で排出されるため、本酸化触媒の触媒層はその排出導管(17)中やその出口など排出導管17以降の箇所に設置する必要がある、またそれらの箇所に設置すれば足りる。

【0020】図4は、本発明におけるその触媒層の設置態様を示す図である。図4中、図3中の箇所と共通する部分には同じ符号を使用している。本アルデヒド酸化触媒を使用する触媒層としては、図4のとおり、排出導管17中に符号A又はBで示す何れの箇所に設置しても差し支えない。この点、前述本酸化触媒の温度特性すなわち本酸化触媒は250℃以下、特に240℃程度以下の温度で有効であることから、図4中、熱交換器3よりも前の導管2や熱交換器3の直後の高温部に設置するのではなく、そのように排出導管17の途中、或いはそれ以降の箇所に設置するだけで足りるから、本発明の触媒はこの点できわめて有利である。

【0021】次に、図5及び図6は、本発明において好ましく使用し得る触媒層の構造例すなわち燃焼排ガスの脱臭用触媒ユニットを示す図である。このうち図5は図4中Aの箇所に設置する場合の構造例、図6は図4中Bの箇所に設置する構造例を示している。図5中、18は触媒層容器であり、断熱材(例えばカオール等)で保温される。この触媒層容器18の形状としては、筒状であれば、矩形、長方形、多角形その他適宜の断面形状で構成することができるが、好ましくは円筒状に構成され、図5~図6においてはこの態様を示している。

【0022】触媒層容器18中には触媒層2が層状に配置される。図中19、20はその触媒層2を保持、固定するための部材であり、多孔板、網目体その他適宜の部材で構成され、その周縁部は容器の内壁に固定される。また符号21はその容器外面を覆って巻かれた断熱テープ、22はGHPシステムからの排ガス管17への接合部、23は処理済排ガスの排出管である。なお、断熱テープ21は一例としてのもので、断熱機能を有する手段であれば適宜の手段が適用でき、また図示のように容器外面の全面とは限らず、一部に適用しても差し支えない。

【0023】図5のとおり、図4中Aの箇所に設置されるこの形式の構造例では、シースヒーター等のヒーター24が設けられる。このヒーター24は排ガス温度が低いときに作動するようにしてあり、図中符号25はそのための電源である。図5の構造形式の触媒層ユニットでは、GHPシステムの排ガス管17の先端部に設置することになるため、接合部22は、排ガス管17の出口端部開口27への差込み形式で直接結合するようにしてある。この場合の触媒層ユニットの設置は差込み部26を触媒層を上方から下方へ向けて移動させながら排ガス管17の出口端部開口27へ嵌挿するだけで設置することができる。

【0024】次に、図6は図4中Bの箇所に設置する燃焼排ガスの脱臭用触媒ユニットの構造例であり、図6中、図5との共通部分には同じ符号を使用している。この構造例においては排出導管17の出口開口端部ではなく、その途中に設置することになるため、上下両方に別

途連結部が必要であり、図6中、符号28及び29はそれらの連結部を示している。この連結は例えば耐熱性のゴム管等で行うことができる。この構造例ではGHPシステムにおける室外機の中に設置することになるため、排ガスの温度はAの設置箇所よりは低くなく、通常110℃前後以上である。このため図5の構造例のようなシープヒーター21は特に必要でないが、必要があれば配置しても差し支えない。以上、脱臭用触媒ユニットをGHPシステムに適用する場合について説明したが、これら触媒ユニットはGHPシステムと同種又は類似のシステムからの燃焼排ガス導管についても同様に適用できるものである。

【0025】

【実施例】以下、本発明の実施例を説明するが、本発明がこれらの実施例に限定されるものでないことは勿論である。まず実施例1では、本発明に係る触媒を含む各種酸化触媒によるアセトアルデヒドの転化率評価試験及びその結果を記載し、実施例2～3としては本発明の微量アルデヒド酸化触媒による性能試験及びその結果を記載している。

【0026】《実施例1》図1は、本発明に係る触媒を含む各種酸化触媒によるアセトアルデヒドの転化率評価試験の結果を示している。図1中の各使用触媒のうち、まずMn-Cu系酸化触媒は、二酸化マンガンを酸化第二銅に適量の水を加えて混練した後、温度150℃で乾燥させて得られたもの(Mn: 72wt%、Cu: 28wt%)を使用した。また硝酸銀/アルミナ系触媒は、γ-アルミナに硝酸銀水溶液を硝酸銀が各種濃度となるよう含浸させた後、乾燥させ、温度500℃で5時間焼成することにより得られた固形物を粉碎し、平均粒径0.36～0.71mmに整粒して製造したものであり、酢酸銀/アルミナ系触媒についても硝酸銀/アルミナ系触媒の場合と同様にして製造した。

【0027】試験装置としては通常の固定床流通型反応器を使用し、その反応管は内径10mmのステンレス鋼製の管で、その中に上記各使用触媒4.5mlを層状に充填した。試験ガスとしては圧縮空気を一定流量で反応管に導入しながら、途中アセトアルデヒドを水溶液として定量ポンプで供給し、気化させて空気と混合し、その組成がアセトアルデヒド100ppm、酸素21%、窒素79%(以上乾燥基準)、水10%となるようにした。試験条件としては、ペレット状の各種触媒を管状反応器中に層状に充填し、空間速度(SV)を4000h⁻¹とし、温度を100℃から400℃にわたる範囲で変化させて実施した。図1中◇印は触媒としてMn-Cu系酸化触媒を用いた場合、○印は酢酸銀(5wt%)/アルミナを使用した場合、黒△印は硝酸銀(5wt%)/アルミナを使用した場合、また黒□印は硝酸銀(1wt%)/アルミナを使用した場合の結果を示している。

【0028】図1のとおり、酢酸銀(5wt%)/アルミナ(○印)や硝酸銀(5wt%)/アルミナ(黒△印)の場合では、その触媒作用は温度130℃～350℃の範囲で変動し、アセトアルデヒドの転化率は300℃以上で90%を超えるが、硝酸銀(1wt%)/アルミナ(黒□印)での有効触媒作用域はさらに高温側にシフトし、転化率80%以上を得るには350℃以上の温度が必要であることを示している。これに対してMn-Cu系の酸化触媒(◇印)では温度110℃前後から酸化能が現われ、その転化率は120℃程度以降で急速に増大し、温度130℃程度以降240℃前後まではその転化率はほぼ100%を維持している。

【0029】《実施例2》本実施例2においては、図3中、Bとして示す箇所に固定床流通型反応器を設置し、その中に触媒層を配置して実施した。そしてこの点は、後述実施例3でも同じである。

【0030】〈供試触媒の調製〉供試触媒を以下のようにして製造した。硝酸水溶液中で硫酸マンガンを過マンガン酸カリウムと反応させて得られた二酸化マンガンの沈澱400gを1000mlの硝酸第二銅水溶液〔硝酸第二銅含量: Cu(NO₃)₂として275g〕に混合して懸濁液とした。次いでこの懸濁液に炭酸ナトリウム155gを添加し、二酸化マンガんとともに、銅を炭酸塩として沈澱させ、この沈澱物を温度約150℃の空气中で加熱し乾燥させた。この乾燥物をさらに蒸留水800ml中に懸濁させた後、同様な条件で加熱して乾燥させ、得られた粉末を細円筒状に押出成形し、切断して直径1/4インチ、厚さ1/8インチ(=6.35mm×3.175mm)のタブレット状に成形して供試触媒とした。この供試触媒をEDXにより分析した結果、その組成はMn: 72.4wt%、Cu: 26.5wt%、K: 0.9wt%であった。

【0031】〈性能試験〉次いで、上記供試触媒を使用してアルデヒドの酸化試験を実施した。試験装置は通常の固定床流通型反応器を使用した。その反応管は内径10mmのステンレス鋼製で、その中に供試触媒4.5mlを層状に充填した。試験ガスとしては、圧縮空気を一定流量で反応管に導入しながら、途中、アセトアルデヒド又はホルムアルデヒドを水溶液として定量ポンプで供給し、気化させて空気と混合し、その組成がアセトアルデヒド又はホルムアルデヒド120～200ppm、酸素21%、窒素79%(以上乾燥基準)、水10%となるようにした。

【0032】表1は、これらの試験の結果である。ここでは空間速度(SV)を16000h⁻¹、温度を150℃とした場合と、空間速度を27000h⁻¹とし、温度を200℃とした場合とを示している。表1のとおり、本発明の触媒によれば、空間速度を16000h⁻¹とし、温度を150℃とした場合には、アセトアルデヒド及びホルムアルデヒドとも、ほぼ完全に酸化されている。

ことが分かる。また空間速度を 27000h^{-1} 、温度を 200°C という可成り苛酷な条件下とした場合にも、アルデヒド類がきわめて有効に酸化され、例えばアセトアルデヒド 120ppm であったものが 5ppm にも減少

している。

【0033】

【表 1】

条 件	対象物質	触媒充填部前の濃度	触媒充填部後の濃度
$SV=16000\text{h}^{-1}$ 温度 $=150^{\circ}\text{C}$	アセトアルデヒド ホルムアルデヒド	120ppm 200ppm	tr tr
$SV=27000\text{h}^{-1}$ 温度 $=200^{\circ}\text{C}$	アセトアルデヒド ホルムアルデヒド	120ppm 200ppm	5ppm 6ppm

【0034】また、圧縮空気にアセトアルデヒド又はホルムアルデヒドの水溶液を供給、酸化させて混合した上記試験ガスは目にしみるほどの臭いがしたが、本酸化触媒により空間速度 16000h^{-1} 、温度 150°C の条件で処理した後のガスでは臭いは全くなく、また空間速度 27000h^{-1} 、温度 200°C の条件下で処理した後のガスの場合は、有るか無いか判別できない程度の、ほんのかすかな臭いが認められるだけであった。

【0035】《実施例3》本実施例3における供試触媒を次のようにして調製した。まず硫酸第一マンガンの硫酸酸性水溶液に過マンガン酸カリウムを添加して酸化させた後、加温熟成し、得られた沈澱物を水洗し、温度 100°C にて乾燥させて二酸化マンガンを得た。一方、硝酸第二銅の水溶液と炭酸ナトリウムの水溶液とを混合し、得られた沈澱物を水洗、乾燥して酸化第二銅を得た。かくして得られた二酸化マンガンと酸化第二銅とに適量の水を加えて混練した後、直径 6.25mm 、厚さ 3.25mm のタブレット状に成形し、温度 150°C で乾燥した。

【0036】反応容器、試験方法については実施例2の場合と同様にして、上記のようにして製造した供試触媒を使用して性能試験をしたところ、実施例2の結果とほぼ同様の結果が得られた。このように本発明の触媒による微量アセトアルデヒドやホルムアルデヒドに対する有効な優れた酸化効果、脱臭効果は明らかである。

【0037】

【発明の効果】以上のとおり、本発明に係るアルデヒドの酸化触媒は、各種燃焼排ガス中のアルデヒドが微量であっても優れた酸化性能を示し、燃焼排ガス中の微量アルデヒドをきわめて有効に酸化除去し、脱臭することができる。また本触媒はその作用温度が約 $110\sim 240^{\circ}\text{C}$ 程度の範囲で有効であるため、都市ガス等を燃料とするGHPシステムやコージェネレーションシステムにおけるガスエンジンからの燃焼排ガス、特に希薄燃焼ガスエンジンからの燃焼排ガスの脱臭処理用触媒としてもきわめて有効であり、さらに本酸化触媒を組み込んだ触媒層ユニットは、それらシステムの最終段階に配置すれば

足りるため、その設置や交換等が簡便であり、また保守が容易であるなど実用上も優れた利点を有している。

【図面の簡単な説明】

【図1】各種酸化触媒のアセトアルデヒド転化率評価試験の結果を示す図。

【図2】GHPシステムの概略を示す図。

【図3】アルデヒド類を含む排ガス発生源の一例としてGHPのシステムフローの概略を示した図。

【図4】本発明におけるその触媒層の設置態様を示す図。

【図5】図3中Aの箇所に設置する場合の触媒層の構造例(触媒ユニット)。

【図6】図3中Bの箇所に設置する場合の触媒層の構造例(触媒ユニット)。

【符号の説明】

1 ガスエンジン(希薄燃焼ガスエンジン等)

2、4、17 排ガス導管

3 熱交換器

5 熱媒体導管

6 ラジエーター

7 排熱回収器

8 冷却器

9、10 コンプレッサー

11 四方弁

12 膨張弁

13 電磁弁

14 室外熱交換器

F ファン

15 ドレン管

16 マフラー

18 触媒層容器

Z 触媒層

19、20 触媒層Zを保持、固定するための部材

21 容器外面を覆って巻かれた断熱テープ

22 GHPの排ガス管17への接合部

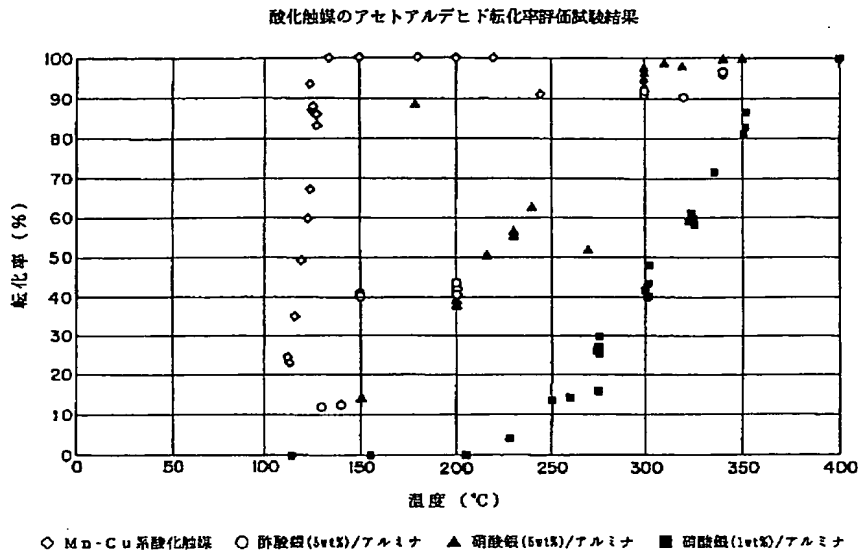
23 処理済排ガスの排出管

24 シースヒーター

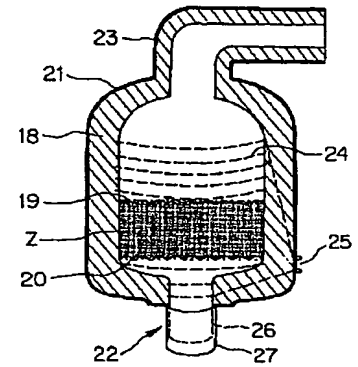
25 シースヒーター用電源
26 差込み部

27 排ガス管17の出口端部開口
28、29 上下の連結部

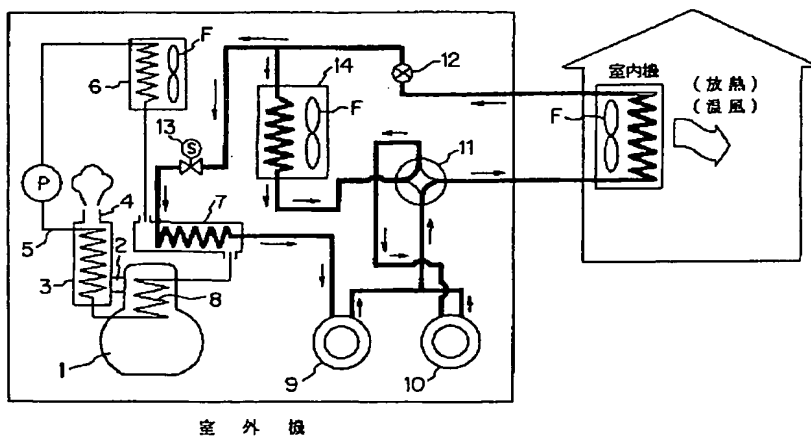
【図1】



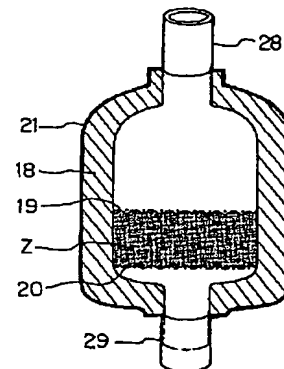
【図5】



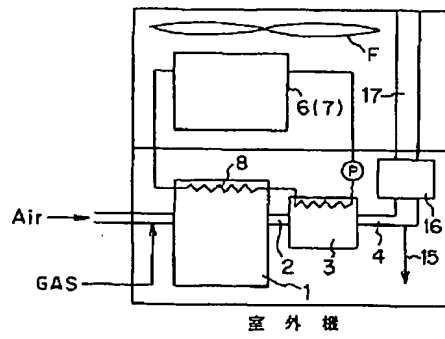
【図2】



【図6】



【 図3 】



【 図4 】

